

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

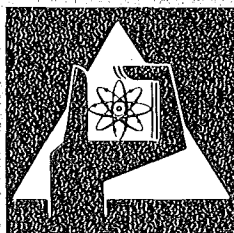
Mai 1975

KFK 2148

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik  
Projekt Schneller Brüter

**Dampfdruck über Oxidbrennstoff unter Störfallbedingungen  
(3000...5000 K)**

M. Bober, W. Breitung, H.U. Karow, K. Schretzmann



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2148

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Projekt Schneller Brüter

Dampfdruck über Oxidbrennstoff unter Störfallbedingungen

(3000...5000 K)

M.Bober, W.Breitung, H.U.Karow, K.Schretzmann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



## Kurzfassung

In die Sicherheitsberechnungen schneller Reaktoren - vor allem in die Untersuchung einer hypothetischen prompt kritischen Exkursion- gehen die Dampfdrucke der Brennstoffmaterialien im Temperaturbereich über 3000 K ein, in dem bisher keine Messungen vorlagen.

Die hierfür in neuester Zeit von uns und anderen Autoren entwickelten Kurzzeitmeßverfahren, die auf der Brennstoffaufheizung mittels Laser- oder Elektronenstrahl basieren, werden verglichen. Die prinzipiellen Aspekte und Grenzen dieser Verfahren werden diskutiert. Wegen des zunehmenden Plasmazustandes des Brennstoffdampfes ist die Dampfdruckmessung auf den Temperaturbereich unterhalb etwa 5000 K beschränkt. Die Auswertung der Meßdaten muß in jedem Fall auf gasdynamischer Grundlage erfolgen. Ein Problem stellt die genaue Bestimmung der Verdampfungstemperatur dar, deren Fehler sich wegen der exponentiellen  $p(T)$ -Abhängigkeit auf die Zuverlässigkeit der ermittelten Dampfdruckdaten besonders stark auswirkt.

Die Verdampfungsbedingungen in dem von uns angewandten Meßverfahren entsprechen Verhältnissen bei hypothetischen prompt kritischen Reaktorstörfällen. Die intensive Verdampfung erzwingt die kongruente Verdampfung des Brennstoffs mit einer Dampfzusammensetzung, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Der resultierende Dampfdruck weicht deshalb vom Sättigungsdampfdruck ab. Beide Dampfdruckkurven - die für thermodynamisches Gleichgewicht und die für erzwungene kongruente Verdampfung geltende- wurden für Oxidbrennstoff unter Verwendung von bekannten thermodynamischen Daten berechnet und mit den bisherigen Ergebnissen der Laserverdampfungs-experimente verglichen.

Vapor pressure of oxide fuel under hypothetical accident  
conditions (3000...5000 K)

Abstract

Safety analysis of fast reactors -especially the investigation of hypothetical prompt critical excursions- requires knowledge of the fuel pressures in the temperature range above 3000 K, where up to now no measured data have been available.

Therefore, the different short time measuring methods recently developed by us and other authors, which are based on laser or electron beam heating of the fuel surface are compared in this report. The principal aspects and application limits of these methods are discussed. Because of the increasingly dense plasma state of the fuel vapor, vapor pressure measurements are limited to the temperature range below about 5000 K. The vapor pressure evaluation from experimental data must be done on a gasdynamical basis. There is also the problem of exactly determining the evaporation temperature. Because of the exponential  $p(T)$ -relationship, an error in temperature determination strongly influences the reliability of the resulting vapor pressure data.

The evaporation conditions in our measuring method correspond to hypothetical reactor accident conditions. The intensive evaporation compels the congruent evaporation of the fuel with a vapor composition other than that in thermodynamic equilibrium. The resulting vapor pressure therefore deviates from the saturated vapor pressure. Both vapor pressure curves -the one for thermodynamic equilibrium and that valid for forced congruent evaporation- have been calculated based on thermodynamic fuel data from the literature and are compared with the recent results of the laser evaporation experiments.

## Einleitung

In die Sicherheitsberechnungen schneller Reaktoren -vor allem in die Untersuchung einer hypothetischen prompt kritischen Exkursion- gehen die Dampfdrucke der Brennstoffmaterialien bis zu sehr hohen Temperaturen ein. Hierzu wurden in mehreren Arbeiten Modelle entwickelt und Datensätze erstellt mit dem Ziel, eine Zustandsgleichung für den Brennstoff angeben zu können [1-6]. Bis jetzt lagen jedoch keine experimentellen Untersuchungen des Brennstoffdampfdrucks bei Temperaturen über 3000 K vor, außer einem Experiment an  $UO_2$  bei 3400 K [7]. Die bisher verwendeten theoretisch extrapolierten Dampfdruckkurven bis 5000 K oder bis zum kritischen Punkt des Brennstoffs (bei 7000...9000 K) können deshalb nur näherungsweise richtig sein, zumal die für die Extrapolation verwendeten Meßdaten aus Hochtemperaturrexperimenten unter 3000 K selbst schon Unsicherheiten aufweisen.

Die extrapolierten Sättigungsdampfdruckkurven setzen außerdem thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Brennstoff und Dampf voraus. Genau betrachtet sind sie deshalb für die Berechnung einer schnellen Exkursion nicht verwendbar, wenn unter den gegebenen Störfallbedingungen die Zeit nicht ausreicht, um in dem System Brennstoffschmelze-Dampf thermodynamisches Gleichgewicht einzustellen.

In Wirklichkeit erzwingt eine hohe Verdampfungsrate die kongruente Verdampfung des Brennstoffs, d.h. die Brutto-Zusammensetzung des Brennstoffdampfes ist identisch mit der Zusammensetzung der Schmelze. Nur wenn das System noch genügend Zeit hat, ins thermodynamische Gleichgewicht zu kommen, kann sich in Dampf und Schmelze die i.a. nicht-kongruente Zusammensetzung einstellen, die der Gleichgewichts-Dampfdruckkurve zugrunde liegt. Die für eine schnelle Exkursion geltende Totaldampfdruckkurve kann deshalb wesentlich von der thermodynamischen Sättigungsdampfdruckkurve des Brennstoffs abweichen.

Aus diesem Grund ist es wichtig, den Totaldampfdruck der sich unter den Verdampfungsbedingungen eines hypothetischen Störfalls innerhalb weniger ms über dem Brennstoff aufbaut, zu messen. Die bisher verwendeten Hochtemperatur-Meßverfahren scheiden hierfür aus. Es kommt nur eine Art offene Verdampfungsmethode basierend auf einer lokalen Oberflächenerhitzung des Festkörpers in Betracht, für die völlig andere Aspekte kennzeichnend sind.

Ein Problem besteht darin, die massiven gasdynamischen Effekte bei der Bestimmung der gesuchten Verdampfungsgeschwindigkeit und des statischen Dampfdrucks theoretisch zu eliminieren. Eine weitere Komplikation ist dadurch gegeben, daß der Brennstoffdampf bereits bei 4000 K so stark ionisiert ist, daß er ein elektrisch leitfähiges Plasma darstellt.

Problematisch ist die Bestimmung der Verdampfungstemperatur, zumal sie wegen der experimentellen  $p(T)$ -Abhängigkeit genauer als der Dampfdruck selbst ermittelt werden muß.

Schließlich ist theoretisch zu klären, inwieweit dieser unter erzwungener kongruenter Verdampfung auftretende Totaldampfdruck des Brennstoffs von seiner Zustandsgleichung abweicht.

#### Meßverfahren

In neuester Zeit wurden von uns und von anderen Autoren Kurzzeit-Verdampfungsexperimente durchgeführt, die auf einer Brennstoffaufheizung mittels Laser- oder Elektronenstrahl basieren [8-11]. Diese Verfahren unterscheiden sich wesentlich darin, unter welchen Bedingungen der Brennstoff verdampft wird, und welche experimentellen Meßgrößen für die Dampfdruckbestimmung erfaßt werden.



Bei den extremen Kurzzeitexperimenten [8-9] wird die Aufheizenergie innerhalb 10 bis 50 ns in die Brennstoffoberfläche eingeschossen und damit eine dünne Schicht festen Brennstoffs explosionsartig zerlegt und in die Gasphase überführt, wobei eine thermodynamische Verdampfungstemperatur nicht mehr definiert ist. Außerdem beeinflussen magneto-hydrodynamische Effekte das Abströmen der Plasmawolke in einer für die Dampfdruckermittlung kaum überschaubaren Weise [12].

Geht man zu längeren Laserpulsen über, so sind Dampfdruckmessungen bis zu Brennstofftemperaturen von etwa 5000 K möglich. Bei noch höheren Temperaturen stellt der Brennstoffdampf bereits ein kollektives ("metallisches") Plasma dar, das den Laserstrahl teilweise absorbiert bzw. reflektiert. Dabei wirkt der Strahlungsdruck des Laserlichts bei Leistungsdichten über  $100 \text{ MW/mm}^2$  auf die expandierende Plasmawolke wie ein Gegenkolben. Außerdem führt die Absorption des Laserlichts im Plasma auch bei wesentlich niedrigeren Leistungsdichten zu einer Nachheizung (Überhitzung) des abströmenden Dampfes, d.h. die Dampfdrucktemperatur steigt wesentlich über die Temperatur des verdampfenden Brennstoffs im Brennfleck an. Dies läßt sich auch aus den Messungen [11] erkennen, die bei Temperaturen über 5000 K ein scheinbares Abknicken der Dampfdruckkurve zeigen. Bei diesen Messungen, welche die Partialdruckbestimmung für Oxidbrennstoffe bis 7000 K zum Ziel haben, wurde die Probenoberfläche jeweils mit einem kurzen Nd-Laserpuls innerhalb einiger  $\mu\text{s}$  verdampft. Die Brennflecktemperatur wurde mit einem Pyrometer bestimmt und die Verdampfungsfläche und die abgedampfte Menge aus der Kraterform ermittelt.

In dem von uns angewandten Meßverfahren [10], das ebenfalls auf Laseraufheizung beruht, wird der Brennstoff etwa 1ms lang kongruent verdampft, und zwar quasistationär im thermischen - jedoch nicht im thermodynamischen - Gleichgewicht. Die Verdampfungszeit entspricht somit Verdampfungsbedingungen bei hypothetischen prompt kritischen Reaktorstörfällen.

Die Aufheizung der Probenoberfläche erfolgt mit einem  $\text{CO}_2$ -Laserstrahl exakt konstanter Leistung. Der Rückstoßimpuls der Probe und die Verdampfungszeit, sowie Masse, Impuls und Geschwindigkeit des ins Vakuum expandierenden Dampfstrahls werden unmittelbar gemessen. Insbesondere kann die abgedampfte Probenmenge mit

großer Genauigkeit (1%) bestimmt werden, weil die Probe bei der Laserverdampfung zugleich an einer Vakuum-Mikrowaage (Genauigkeit 0,5  $\mu\text{g}$ ) aufgehängt ist. Aus den genannten Meßgrößen und der Verdampfungsfläche werden im Temperaturbereich 3000 bis 5000 K Dampfdruck und Verdampfungstemperatur des Brennstoffs bei kongruenter Verdampfung mit einem Auswertemodell auf gasdynamischer Grundlage ermittelt.

In dem interessierenden Temperatur-Druckbereich ist die durch die Laserverdampfung erzeugte Dampf Wolke in Fokusnähe so dicht, daß ihr Zustand durch die Stoßwechselwirkung zwischen den Dampf molekülen bestimmt wird. Die gasdynamische Abströmung des Dampfes vom Brennfleck weg ins Vakuum erfolgt in Form einer adiabatischen Expansion. Dabei beschleunigt der Dampfstrahl, wie die Experimente zeigen, auf Überschallgeschwindigkeit. Die Expansionszeit des Dampfes beträgt etwa 0,1  $\mu\text{s}$  und ist somit sehr viel kleiner als die Verdampfungszeit (ca. 1 ms). Die Verdampfung erfolgt deshalb quasistationär.

Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur muß die Verdampfungstemperatur noch genauer als der Dampfdruck selbst gemessen werden. In Hochtemperaturexperimenten übliche pyrometrische Temperaturmessungen setzen voraus, daß das Emissionsvermögen  $\epsilon$  der Probe jeweils genau bekannt ist. (Auch Zweifarbenpyrometrie ohne genaue Kenntnis des  $\epsilon$ -Verlaufs führt nicht weiter). Bei bekanntem  $\epsilon$  ist eine Pyrometrie des Brennflecks bis etwa 5000 K möglich. Darüber allerdings wird das Plasma des abströmenden Dampfes optisch so dicht, daß es die Temperaturstrahlung des Brennflecks verfälscht.

Messungen des Emissionsvermögens von geschmolzenem Brennstoff sind uns bisher nicht bekannt und eigene  $\epsilon$ -Messungen noch nicht durchgeführt. Die gesuchte Verdampfungstemperatur wird deshalb bei diesen Messungen [10] mit Hilfe gasdynamischer Beziehungen aus der gemessenen Endgeschwindigkeit des Überschall-Dampfstrahls bestimmt. Sofern der Laserstrahl nicht störend mit dem abströmenden Dampf wechselwirkt, hängt dessen Geschwindigkeit allein von der Enthalpieabnahme während seiner adiabatischen Expansion ab.

Die sich so ergebende "gasdynamische Temperatur" ist tatsächlich die gesuchte Temperatur der Dampfmoleküle im Augenblick ihrer Verdampfung aus der Oberfläche der Brennstoffschmelze im Brennfleck.

Auch in dieser Hinsicht kann eine pyrometrisch gemessene Oberflächentemperatur erheblich von der gesuchten Verdampfungstemperatur der obersten Moleküllagen abweichen - nämlich dann, wenn zur Oberfläche hin ein steiler Temperaturgradient vorhanden ist, wie er bei intensiver Oberflächenverdampfung oder intensiver Laserbestrahlung eines Festkörpers immer auftritt. Die pyrometrierte Temperaturstrahlung eines Festkörpers entstammt aber nicht unmittelbar seiner Oberfläche sondern kommt z.T. Hunderte oder Tausende Atomlagen tief aus dem Körperinnern, wo dann höhere Temperaturen herrschen.

Mit der oben beschriebenen Methode [10] haben wir in einer ersten Reihe von Experimenten den Totaldampfdruck von  $\text{UO}_2$ -Brennstoff bei erzwungener kongruenter Verdampfung bestimmt. Es ergaben sich bei Temperaturen zwischen 4000 und 4300 K Dampfdruckwerte von 6 bis 10 at (siehe Abb.1). Die Fehlergrenzen liegen mit dem bis jetzt verwendeten Auswertemodell noch bei 30% für den Dampfdruck und bei 10% für die Temperatur. Ziel ist jetzt durch eine genauere Analyse der Abströmvorgänge bei der Laserverdampfung sowie durch wiederholte Vergleichsmessungen und verbesserte Temperaturmessungen die Genauigkeit der Dampfdruckbestimmung mittels Laseraufheizung zu steigern.

Die bisherigen Experimente wurden mit einem  $\text{CO}_2$ -Laser durchgeführt, dessen Dauerleistung im Grundmode maximal 500 Watt beträgt. Die Laserleistung wird zur Zeit nach dem EBS-Verfahren ("electron beam sustained discharge") verstärkt [13].

In weiteren Untersuchungen sollen Spaltprodukte zum Druckaufbau über oxidischem Brennstoff sowie die Dampfdrucke von Strukturmaterialien untersucht werden.

### Berechnung der Dampfdrucke

In Ergänzung zu unseren Dampfdruckmessungen wurde der Dampfdruckaufbau über oxidischem Brennstoff unter den verschiedenen Verdampfungsbedingungen -erzwungene kongruente Verdampfung bzw. inkongruente Verdampfung im thermodynamischen Gleichgewicht- theoretisch untersucht.

Zunächst wurden die Dampfdrucke nach der Methode von M.H.Rand und T.L.Markin [14] errechnet, wobei die neusten thermodynamischen Daten verwendet wurden [15]. Die Ergebnisse für den Sättigungsdampfdruck von  $UO_2$  zeigt die gestrichelte Kurve in Abb.1. Entsprechende Rechnungen wurden dann durchgeführt mit der Bedingung, daß nur die im verdampften Brennstoffvolumen enthaltene Sauerstoffmenge (bzw. Uranmenge etc.) in die Gasphase übergeht. Diese Verdampfungsart trifft für die Laserverdampfung zu und muß im Prinzip auch bei hypothetischem prompt kritischen Reaktorunfällen erwartet werden.

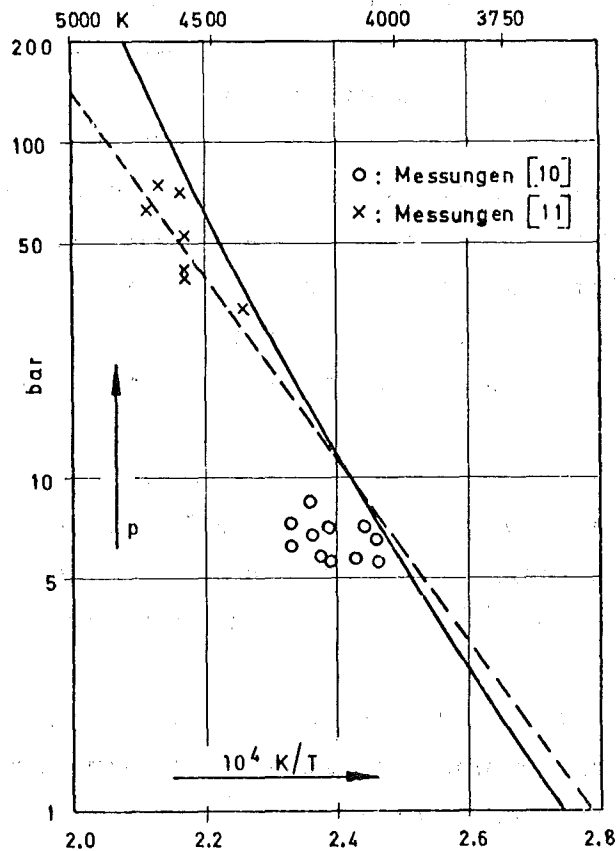


Abb.1 Dampfdruckkurven von  $UO_2$  bis 5000 K, gerechnet für schnelle Aufheizung ———, für thermodynamisches Gleichgewicht -----.

Die Ergebnisse für  $UO_2$  zeigt die ausgezogene Kurve in Abb.1. Die unterschiedlichen Totaldampfdrucke bei einer vorgegebenen Temperatur erklären sich aus den aufgrund der unterschiedlichen Verdampfungsbedingungen verschiedenen chemischen Dampfzusammensetzungen über dem Oxid. -Entsprechende Rechnungen wurden auch für (U,Pu)-Mischoxid durchgeführt [15].

Unsere Meßpunkte liegen unter der theoretischen Dampfdruckkurve (Abb.1), stimmen jedoch innerhalb der bisherigen experimentellen Fehlergrenzen mit dieser überein. Die Messungen [11] gruppieren sich um die extrapolierte Sättigungsdampfdruckkurve. Da über die Fehlergrenzen des Auswertemodells und der pyrometrischen Temperaturmessung nichts ausgesagt wird, ist ein schlüssiger Vergleich zwischen den Messungen [11] und der berechneten Dampfdruckkurve für schnelle Aufheizung nicht möglich.

Unter dem Aspekt der verschiedenen Verdampfungsbedingungen erscheint eine experimentelle Prüfung der Dampfzusammensetzung mit einem Partialdruckmeßgerät bzw. Massenspektrometer [11] oder mittels optischer Spektroskopie wünschenswert. Die Durchführbarkeit erscheint jedoch zweifelhaft wegen der unvermeidbaren und kaum überschaubaren chemischen Veränderungen, welche die lasererzeugte Dampf Wolke während ihrer gasdynamischen Expansion erleidet, auch wegen der damit verbundenen starken Abkühlung. So ist z.B. der Zustand der Dampf Wolke am Brennfleck durch 5000 K und über 100 bar Dampfdruck gekennzeichnet, der Nachweiszustand im Massenspektrometer ist  $10^{-8}$  bar bei undefinierter Temperatur.

Die Ergebnisse dieser Dampfdruckuntersuchungen machen deutlich, wie stark sich die verschiedenen Verdampfungsbedingungen auf den Dampfdruckaufbau über oxidischem Brennstoff auswirken.

Literatur

- [1] Meyer, R.A., Wolfe, B.E.  
Trans. Am. Nucl. Soc. 7 (1964) 111.
- [2] Miller, D.  
USAEC-Rep. ANL-7120 (1965) 641.
- [3] Menzies, D.C.  
UKAEA-Rep. TRG-1119(D) (1966).
- [4] Brook, A.J.  
UKAEA-Rep. SRD-R13 (1972).
- [5] Gabelnick, S.D., Chasanov, M.G.  
USAEC-Rep. ANL-7867 (1972).
- [6] Bogensberger, H.G., Fischer, E.A., Schmuck, P.  
ANS Conf. on Fast Reactor Safety, Beverly Hills, April 1974.
- [7] Reedy, G.T., Chasanov, M.G.  
J. Nucl. Mater. 42 (1972) 341.
- [8] Allan, J.W.S., Hoskin, N.E., Morris, E., White, P.  
IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials,  
Vienna 21.-25. Oct. 1974, Paper IAEA-SM-190/21.
- [9] Asami, N., Nishikawa, M., Taguchi, M.  
IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials,  
Vienna 21.-25. Oct. 1974, Paper IAEA-SM-190/3.
- [10] Bober, M., Karow, H.U., Schretzmann, K.  
IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials,  
Vienna 21.-25. Oct. 1974, Paper IAEA-SM-190/34.
- Bober, M., Karow, H.U., Schretzmann, K.,  
Nucl. Technol. (1975), im Druck.

- [11] Ohse,R.W., Berrie,P.G., Bogensberger,H.G., Fischer,E.A.  
IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials,  
Vienna 21.-25.Oct.1974, Paper IAEA-SM-190/8.
- [12] Schwirzke,F., McKee,L.L.  
Proceedings of the 5th European Conference on Controlled  
Fusion and Plasma Physics, Grenoble 1972, p.63.
- [13] Karow,H.U.,  
unveröffentlicht, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1974.  
  
Eyrich,W.  
unveröffentlicht, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1974.
- [14] Rand,M.H., Markin,T.L.  
Proc. IAEA Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials,  
Vienna 1968, p.637.
- [15] Breitung,W.  
Bericht KFK-2o91, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1975.